

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-185886

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/06	L			
	Z			
2/16	F			
4/62	B			
4/73	A			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平6-327660

(22) 出願日 平成6年(1994)12月28日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 伊澤 正志

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【要約】

【目的】 電池系内にフッ素系界面活性剤を添加することにより正極板用格子から溶出してくるS bが負極板に析出してもS b自身が水素発生反応に対して不活性となるようにしてそれにより電解液の減液を抑制する。

【構成】 正極板用格子体としてP b-S b系合金、負極板用格子体としてP b-C a系合金を用いたハイブリッド電池系内に硫酸塩またはカルボン酸塩を有するフッ素系界面活性剤を少なくとも1種添加するものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極板用格子体として Pb-Sb 系合金、負極板用格子体として Pb-Ca 系合金を用いたハイブリッド電池において、硫酸塩またはカルボン酸塩を有するフッ素系界面活性剤の少なくとも 1 種を電池系内に存在させたことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】 前記フッ素系界面活性剤を負極活物質 1 g 当たり 0.15~0.20 mg 存在させるようにしたことを特徴とする請求項 1 記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】 前記フッ素系界面活性剤を電解液内に存在させたことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の鉛蓄電池。

【請求項 4】 前記フッ素系界面活性剤をセパレータ内に存在させたことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の鉛蓄電池。

【請求項 5】 前記フッ素系界面活性剤を極板内に存在させたことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の鉛蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は正極用格子に Pb-Sb 系合金を用い、負極用格子に Pb-Ca 系合金を用いた鉛蓄電池の電解液の減液抑制に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、鉛蓄電池においては無保守化に対する要求が強くなってきており、様々な技術的改良が行われてきた。この技術的改良の 1 つとして正極用格子にはこれまでと同様 Pb-Sb 系合金を用い、負極用格子としては Pb-Sb 系合金を使用せず、Pb-Ca 系合金を用いるいわゆるハイブリッド電池により従来よりも電解液の減液が少なくなり保守頻度の少ない鉛蓄電池を得ることができた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ハイブリッド電池は負極用格子として Pb-Ca 系合金を用いているため、初期段階においては水素過電圧が高く、良好な減液特性を示すが、充放電での連続使用によって正極用格子の腐食は次第に進行して格子より Sb が溶出し、これが負極板に析出する。これにより水素過電圧が低下して減液特性は悪化していく。さらに、近年になって都市や都市近郊での交通渋滞等の使用条件の悪化により電池周囲温度の高温化へと至り正極用格子中の Sb 溶出と、負極板への溶出 Sb の析出が促進され、結局電解液の減液を促進して結果的には従来のハイブリッド電池では十分に保守頻度の少ない電池とはなりえなかった。

【0004】 そのため、従来からハイブリッド電池において正極板用格子中の Sb 量を減らすことによって電解液の減液を少なくする試みが行われてきたが、格子の結晶構造が変化したために正極格子強度の低下や耐腐食性の低下による電池の短寿命化もあり、格子中の Sb 量を

減らす技術にも限界が生じた。

【0005】 そこで、ハイブリッド電池の電解液の減液特性を改善するための別の手段として、正極用格子から溶出した Sb が負極板に析出しても Sb 自身が水素発生反応に対して不活性となるようにすることが考えられる。

【0006】 本発明では上記のハイブリッド電池の寿命を維持した上で電解液の減液特性を改善することが課題となっている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明の鉛蓄電池は上記課題を解決するべく、正極板用格子体として Pb-Sb 系合金、負極板用格子体として Pb-Ca 系合金を用いたハイブリッド電池において、硫酸塩またはカルボン酸塩を有するフッ素系界面活性剤の少なくとも 1 種を電池系内に存在させることを特徴とする。

【0008】 なお、前記フッ素系界面活性剤は負極活物質 1 g 当たり 0.15~0.20 mg 存在させるようにすることが好ましい。

【0009】 また、前記フッ素系界面活性剤は、電解液、セパレータあるいは極板内等、電池系内のどこかに存在させればよいが、負極板内に存在させることが最も好ましい。

## 【0010】

【作用】 このように、ハイブリッド電池系内に硫酸塩またはカルボン酸塩を有したフッ素系界面活性剤を存在させることにより、この界面活性剤が負極板に析出した Sb を水素発生反応に対して不活性にしてハイブリッド電池の減液特性を改善することができる。

## 【0011】

【実施例】 本発明の実施例について説明する。

【0012】 本実施例では、正極板用格子体として Pb-Sb 系合金、負極板用格子体として Pb-Ca 系合金を鋳造し、これら格子体に鉛粉、硫酸、水で練り合わせたペーストを充填して正極板と負極板を得た。

【0013】 ここでの負極板には硫酸塩を含むフッ素系界面活性剤 (C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>H) およびカルボン酸塩を含むフッ素系界面活性剤 (C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>COOH) を、負極活物質 1 g 当たり、各々、無添加あるいは 0.05 mg、0.10 mg、0.15 mg、0.20 mg、0.25 mg、0.30 mg、0.50 mg 添加とし、公称仕様 55D23 タイプの電池を作成した。なお、界面活性剤の中で硫酸塩あるいはカルボン酸塩は 30 wt % であり、残りは水分となっている。

【0014】 次に、減液特性を調べるために、試験条件としては 60℃ 定電圧過充電 (13.6 Vmax / 12 V 電池) 試験を行い、減液特性の比較を行った。図 1 から明らかなように硫酸塩またはカルボン酸塩を含むフッ素系界面活性剤を添加した場合の方が電解液の減液抑制効果が大きくなることがわかる。なお、図 1 中曲線 a

は硫酸塩を有する界面活性剤を添加した場合、曲線bはカルボン酸塩を有する界面活性剤を添加した場合を示す。

【0015】なお、硫酸塩とカルボン酸塩とでは少し効果に差が見られるが、硫酸塩の場合は0.15mg以上の添加で、また、カルボン酸塩の場合は0.20mg以上の添加で減液抑制効果が大きくなることがわかった。ただし、各々の塩とも0.15mg、0.20mg以上添加しても図1のように減液抑制効果はこれ以上向上しなかった。

【0016】界面活性剤の添加による効果のメカニズムとしては硫酸塩からくるスルホン酸基またはカルボン酸塩からくるカルボニル基と電気泳動により負極板へ移動してきたSbイオンとの間にて配位結合が生じてその結果としてSbの働きが抑え込まれてSbを水素発生反応に対して不活性なものにしていると考えられる。

【0017】また、このフッ素系界面活性剤は、これまでの普通の炭化水素系界面活性剤と違って構造的にも高温下で長期間安定であり、分解もしにくいとため、長時間に渡って効果の継続が期待できる。実際に官能基に硫酸塩をもつフッ素系界面活性剤と炭化水素系界面活性剤を負極板にそれぞれ負極活物質1g当たり0.20mg添加して公称55D23タイプの電池を作成し、この両方について60℃定電圧過充電(13.6Vmax/12V電池)試験を行って効果の差を調べた。図2の結果から炭化水素系界面活性剤は充電初期ではフッ素系界面活性剤と同様の効果が見られるが、充電時間の経過と共に電解液の減液抑制効果が少なくなっていることがわかる。これは、充電時間の経過と共に界面活性剤の分解が進み、効果が薄れたと考えられる。なお、図2中曲線c

はフッ素系界面活性剤を添加した場合、曲線dは炭化水素系界面活性剤を添加した場合を示す。

【0018】以上のように本発明のフッ素系界面活性剤の添加効果により減液抑制効果が向上されることがわかった。

【0019】なお、本実施例ではフッ素系界面活性剤を効果が大きいと思われる負極活物質中に添加したが、これを正極板中、電解液中、セパレータ中、その他電池系内のどこに添加しても、Sbイオンが電解液中を拡散するため、上記のどの方法でも十分な効果が得られるものと考えられる。

【0020】また、本実施例では $C_8F_{17}SO_3H$ や $C_8F_{17}COOH$ のように飽和脂肪族系のフッ素系界面活性剤( $C_nF_{2n+1}$ ,  $n=8$ )についてのみ記載したが、減液抑制効果については官能基で決まることから、配列している炭素数つまりはn数は6~12のように変わっても効果自体は同じと考えられる。また、構造が不飽和脂肪族あるいは芳香族系であっても官能基が硫酸塩あるいはカルボン酸塩であれば、上記実施例と同様の効果が期待できる。

【0021】

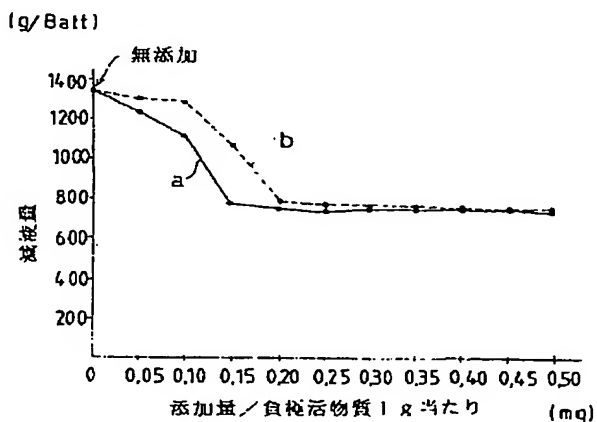
【発明の効果】以上説明したとおり、本発明によればSbの負極板への析出による水素過電圧の低下を抑えることができ、ハイブリッド電池の減液特性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】フッ素系界面活性剤の添加量と減液抑制効果の関係を示す特性図

【図2】フッ素系界面活性剤と炭化水素系界面活性剤の減液抑制効果を比較した特性図

【図1】



【図2】

